

(11)Publication number : 2002-332390
 (43)Date of publication of application : 22.11.2002

(51)Int.Cl. C08L 33/12
 C08K 5/05
 C08K 5/10
 C08K 5/20
 G02B 1/04
 G02B 3/00
 G11B 7/135

(21)Application number : 2001-137480 (71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD
 (22)Date of filing : 08.05.2001 (72)Inventor : SUZUKI MINORU
 YOSHIDA AKIHIRO

(54) NONBIREFRINGENT OPTICAL RESIN COMPOSITION AND OPTICAL DEVICE USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an optical resin composition which is excellent in nonbirefringence, heat resistance, low hygroscopic and reliability from a die, and to provide an optical device using the same.

SOLUTION: The nonbirefringent optical resin composition contains a fatty acid amide or a fatty acid ester obtained by copolymerizing 5-40 pts.wt. of a methacrylate or an acrylate having a 5-22C alicyclic hydrocarbon group in its ester part, 50-80 pts.wt. of methyl methacrylate, 5-40 pts.wt. of an N- substituted maleimide, 0-30 pts.wt. of benzyl methacrylate, and 0-30 pts.wt. of a monomer copolymerizable with these, in a compositional ratio such that the absolute value of the orientation birefringence of the obtained resin is less than 1×10^{-6} . The nonbirefringent optical resin composition contains 0.05-2.0 wt.% based on the total weight of the monomers, of the fatty acid amide or fatty acid ester having endothermic peak temperature of at least 70° C as measured by DSC and also an aliphatic alcohol having not less than 18 carbon atoms.

* NOTICES *

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]Five to methacrylic-acid-ester or acrylic ester 40 weight section which has an alicyclic hydrocarbon group of the carbon numbers 5-22 in an ester part, A gross weight part is made into 100 weight sections for 50 to methyl methacrylate 80 weight section, five to N-substitution maleimide 40 weight section, zero to benzyl methacrylate 30 weight section, and these and zero to monomer 10 copolymerizable weight section. It is obtained by carrying out copolymerization

by composition ratio that an absolute value of an orientation double reflex of resin obtained becomes in less than 1×10^{-6} , A resin composition for non-birefringence optics which contains fatty alcohol whose fatty acid amide or fatty acid ester, and carbon number whose endothermic peak temperature in a differential scanning calorimeter is not less than 70 ** are 18 or more 0.05 to 2.0% of the weight to a gross weight part of a monomer.

[Claim 2]The resin composition for non-birefringence optics according to claim 1 whose fatty acid amide or fatty acid ester whose endothermic peak temperature in a differential scanning calorimeter is not less than 70 ** is at least one sort of compounds of fatty acid amide and fatty acid glycerol ester whose carbon numbers are 18 or more.

[Claim 3]The resin composition for non-birefringence optics according to claim 1 which are at least one sort of compounds in which fatty alcohol whose carbon number is 18 or more is chosen from a group which consists of stearyl alcohol, a 2-octyldodecanol, and behenyl alcohol.

[Claim 4]Methacrylic acid ester or acrylic ester which has an alicyclic hydrocarbon group of the carbon numbers 5-22 in an ester part, Cyclohexyl methacrylate, methacrylic acid isobornyl, methacrylic acid norbornyl, Methacrylic acid norbornyl methyl, The resin composition for non-birefringence optics according to claim 1 which are at least one sort of compounds chosen from a group which consists of methacrylic acid tricyclo [5.2.1.0^{2,6}] deca- 8-yl and methacrylic acid tricyclo [5.2.1.0^{2,6}] deca- 4-methyl.

[Claim 5]N-substitution maleimide N-methylmaleimide, N-ethyl malei mide, N-propylmaleimide, N-i-propyl maleimide, N-butylmaleimide, The resin composition for non-birefringence optics according to claim 1 which are at least one sort of compounds chosen from a group which consists of N-i-butylmaleimide, N-t-butylmaleimide, N-cyclohexylmaleimide, N-lauryl maleimide, and N-phenylmaleimide.

[Claim 6]An element for optics using the resin composition for non-birefringence optics according to claim 1, 2, 3, 4, 5, or 6.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the element for optics using the good resin composition for non-birefringence optics and this of the mold-release characteristic which are used suitably for the various elements for optics.

[0002]

[Description of the Prior Art]Conventionally, glass was used for elements for optics, such as a lens, prism, an optical disc, and a substrate for LCD. However, a plastic is increasingly used in recent years for a light weight and a miniaturization. Generally polystyrene, polycarbonate, poly methyl methacrylate, a styrene methyl methacrylate copolymer, etc. are known by the plastic used for the element for optics. However, about polystyrene and polycarbonate. Since it has an aromatic ring in intramolecular, it was easy to produce the double reflex by orientation distortion,

and as shown in JP,61-14617,A, the forming mold needed to be devised, and poly methyl methacrylate has mainly been used as an element material for optics until now.

[0003]The photoelastic coefficient of poly methyl methacrylate is small, and since it is comparatively hard to produce the double reflex by orientation distortion, the lens for finders, the pickup lens for CD, etc. have been used for the element for optics which does not need high degree of accuracy comparatively.

[0004]However, the element for optics as which high degree of accuracy is required more has been called for in recent years. The laser pickup lens for mini discs which uses especially a laser beam, What has a double reflex [/ near the gate] close to zero asks for laser pickup lenses for DVD, and a double reflex is not only small, but in poly methyl methacrylate. Since a double reflex [/ near the gate] does not become zero, it cannot be used for such an element for optics.

[0005]A liquid crystal element is mentioned as that to which the birefringence in the member to be used becomes the most important. It has structure which controls a penetration and unpenetrating of light by rotating the plane of polarization of polarization by a liquid crystal layer between the light polarizer and the analyzer which were made into crossed nicols or parallel nicols as the liquid crystal element is known well, Therefore, if it is in a liquid crystal element, the birefringence of each member which constitutes it poses a big problem, and this obstructs extensive use of resin for optics to a liquid crystal element.

[0006]Then, the monomer from which resin positive in ** photoelastic coefficient is obtained for the purpose of making a double reflex small, A photoelastic coefficient makes the monomer from which negative resin is obtained indispensable raw material, and a photoelastic coefficient More than $-1 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyne}$. +How to carry out copolymerization so that below $1 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyne}$ may become (JP,60-185236,A), ** A way methyl methacrylate and a carbon number carry out copolymerization of alkyl methacrylate and styrene which have an alkyl group of 3-8 (JP,60-250010,A and JP,61-76509,A), ** How to carry out copolymerization of methyl methacrylate, methacrylic acid tricyclo [5.2.1.0^{2,6}] deca- 8-yl, and the styrene (JP,62-246914,A), ** The monomer (trifluoroethylmethacrylate, benzyl methacrylate, etc.) which can form the homopolymer which has a positive double reflex, The compound which has an unsaturated double bond from which the numerals of a photoelastic coefficient when it is considered as the method (JP,2-129211,A) and ** homopolymer to which copolymerization of the monomers (methyl methacrylate etc.) which can form the homopolymer which has a negative double reflex is carried out become opposite to poly methyl methacrylate, How to carry out copolymerization of the methyl methacrylate (JP,4-76013,A), ** The method (the Japanese-Patent-Application-No. No. 199901 [eight to] gazette) of carrying out copolymerization of the methacrylic acid ester which has an alicyclic hydrocarbon group of the carbon numbers 5-22 or acrylic ester, methyl methacrylate, N-substitution maleimide, the benzyl methacrylate, etc. to an ester part, etc. are proposed.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]Although these conventional methods are achieving respectively temporary effect, there are not few still insufficient fields. For example, about the method of the above-mentioned **, **, **, and **, when injection molding is carried out, a double reflex cannot be lost thoroughly, but the double reflex by a stress-strain diagram remains near the gate, and it is insufficient as non-double reflex material.

[0008]Although the combination is included about the method of the above-mentioned **, in the method of using the monomer mixture of methyl methacrylate (MMA) and trifluoro methacrylate (3FMA) in it, there is a fault that the latter material (3FMA) is a very expensive material.

[0009]The method of carrying out copolymerization of the monomer mixture of methyl methacrylate (MMA) and trifluoroethylmethacrylate (3FMA), Also in any of the method of carrying out copolymerization of the monomer mixture of methyl methacrylate (MMA) and benzyl methacrylate (BZMA), If the mixture ratio of trifluoroethylmethacrylate (3FMA) or benzyl methacrylate to methyl methacrylate is not made fairly large, the manifestation of an orientation double reflex cannot be suppressed. That is, in the case of the former, in the case of MMA/3FMA=50/50 (wt%/wt%), and the latter, the mixture ratio required to offset an orientation

double reflex is MMA/BZMA=80/20 (wt%/wt%). For this reason, the material obtained will not be able to have the characteristic equivalent to PMMA, but will be inferior in respect of heat resistance and transparency compared with PMMA.

[0010]On the other hand, about the method of the above-mentioned **, the material satisfied as various elements for optics is obtained in the characteristics which are the problems in the method of the above-mentioned **, such as heat resistance and transparency. However, since shaping transfer nature is required when fabricating the element for optics as which the high degree of accuracy used for the pickup lens for mini discs or the pickup lens for DVD is required, When the resin which serves as high temperature service with a remarkable die temperature, and is obtained by this method is used, although a certain amount of mold-release characteristic is accepted, it is not enough.

[0011]This invention is made in view of an above-mentioned problem, and is a thing. The purpose is to excel in the non-birefringence, heat resistance, and low moisture absorption which used the resin composition for optics and this which are excellent in heat resistance, low moisture absorption, and a mold-release characteristic with a metallic mold, and to provide the element for optics with little poor mold release.

[0012]

[Means for Solving the Problem]Five to methacrylic-acid-ester or acrylic ester 40 weight section to which this invention has an alicyclic hydrocarbon group of the carbon numbers 5-22 in an ester part, A gross weight part is made into 100 weight sections for 50 to methyl methacrylate 80 weight section, five to N-substitution maleimide 40 weight section, zero to benzyl methacrylate 30 weight section, and these and zero to monomer 10 copolymerizable weight section, It is obtained by carrying out copolymerization by composition ratio that an absolute value of an orientation double reflex of resin obtained becomes in less than 1×10^{-6} , It is related with a resin composition for non-birefringence optics which contains fatty alcohol whose fatty acid amide or fatty acid ester, and carbon number whose endothermic peak temperature in a differential scanning calorimeter is not less than 70 ** are 18 or more 0.05 to 2.0% of the weight to a gross weight part of a monomer.

[0013]This invention relates to an element for optics which used the aforementioned resin composition for non-birefringence optics.

[0014]

[Embodiment of the Invention]As the methacrylic acid ester which has an alicyclic hydrocarbon group of the carbon numbers 5-22 in the ester part used for this invention, or acrylic ester, For example, acrylic acid cyclopentyl, acrylic acid cyclohexyl, acrylic acid methylcyclohexyl, Acrylic acid trimethyl cyclohexyl, acrylic acid norbornyl, acrylic acid norbornyl methyl, Acrylic acid cyano norbornyl, acrylic acid isobornyl, acrylic acid bornyl, Acrylic acid menthyl, acrylic acid fenchyl, acrylic acid adamantyl, Acrylic acid dimethyl adamantyl, acrylic acid tricyclo [5.2.1.0^{2,6}] deca-8-yl, Acrylic acid tricyclo [5.2.1.0^{2,6}] deca- 4-methyl, Acrylic acid cyclodecyl, methacrylic acid cyclopentyl, cyclohexyl methacrylate, Methacrylic acid methylcyclohexyl, methacrylic acid trimethyl cyclohexyl, Methacrylic acid norbornyl, methacrylic acid norbornyl methyl, methacrylic acid cyano norbornyl, methacrylic acid phenyl norbornyl, methacrylic acid isobornyl, methacrylic acid bornyl, methacrylic acid menthyl, methacrylic acid fenchyl, Methacrylic acid adamantyl, methacrylic acid dimethyl adamantyl, methacrylic acid tricyclo [5.2.1.0^{2,6}] deca- 8-yl, methacrylic acid tricyclo [5.2.1.0^{2,6}] deca- 4-methyl, methacrylic acid cyclodecyl, etc. are mentioned. In respect of low moisture absorption, among these, methacrylic acid cyclopentyl, cyclohexyl methacrylate, Methacrylic acid methylcyclohexyl, methacrylic acid trimethyl cyclohexyl, Methacrylic acid norbornyl, methacrylic acid norbornyl methyl, methacrylic acid isobornyl, Methacrylic acid bornyl, methacrylic acid menthyl, methacrylic acid fenchyl, Methacrylic acid adamantyl, methacrylic acid dimethyl adamantyl, methacrylic acid tricyclo [5.2.1.0^{2,6}] deca- 8-yl, methacrylic acid tricyclo [5.2.1.0^{2,6}] deca- 4-methyl, methacrylic acid cyclodecyl, etc. are preferred. As a more desirable thing, in respect of heat resistance and low moisture absorption, Cyclohexyl methacrylate, methacrylic acid isobornyl, methacrylic acid

norbornyl, Methacrylic acid norbornyl methyl, methacrylic acid tricyclo [5.2.1.0^{2,6}] deca- 8-yl, and methacrylic acid tricyclo [5.2.1.0^{2,6}] deca- 4-methyl are mentioned.

[0015]As N-substitution maleimide, for example N-methylmaleimide, N-ethyl malei mide, N-propylmaleimide, N-i-propyl maleimide, N-butylmaleimide, N-i-butylmaleimide, N-t-butylmaleimide, N-lauryl maleimide, N-cyclohexylmaleimide, N-benzylmaleimide, N-phenylmaleimide, N-(2-chlorophenyl) maleimide, N-(4-chlorophenyl) maleimide, N-(4-bromophenyl) phenylmaleimide, N-(2-methylphenyl) maleimide and N-(2-ethylphenylmaleimide.) N-(2-methoxypheny) maleimide, N-(2,4,6-trimethyl phenyl) maleimide, N-(4-benzylphenyl) maleimide, N-(2,4,6-tribromophenyl) maleimide, etc. are mentioned. As non-birefringence and what is preferred in respect of heat resistance, N-methylmaleimide, N-ethyl malei mide, N-propylmaleimide, N-i-propyl maleimide, N-butylmaleimide, N-i-butylmaleimide, N-t-butylmaleimide, N-cyclohexylmaleimide, N-lauryl maleimide, and N-phenylmaleimide are mentioned.

[0016]If the above mentioned copolymerizable monomer does not spoil the transparency, the non-birefringence, heat resistance, and low moisture absorption of a polymer fundamentally, there will be no restriction in particular and as an example, Methyl acrylate, ethyl acrylate, acrylic acid propyl, acrylic acid n-butyl, Acrylic acid i-butyl, acrylic acid t-butyl, acrylic acid pentyl, Acrylic acid n-hexyl, 2-ethylhexyl acrylate, acrylic acid n-octyl, Acrylic acid dodecyl, acrylic acid octadecyl, acrylic acid butoxyethyl, Acrylic acid phenyl, acrylic acid benzyl, acrylic acid naphthyl, metaglycidyl acrylate, Acrylic ester, such as acrylic acid 2-hydroxyethyl, ethyl methacrylate, Methacrylic acid propyl, n-butyl methacrylate, methacrylic acid i-butyl, T-butyl methacrylate, methacrylic acid pentyl, methacrylic acid n-hexyl, 2-ethylhexyl methacrylate, n-octyl methacrylate, methacrylic acid dodecyl, Methacrylic acid ester, such as methacrylic acid octadecyl, methacrylic acid butoxyethyl, methacrylic acid phenyl, methacrylic acid naphthyl, glycidyl methacrylate, and methacrylic acid 2-hydroxyethyl. Alpha-methylstyrene, alpha-ethylstyrene, alpha-fluorostyrene, alpha-KURORU styrene, alpha-bromostyrene, fluorostyrene, chlorostyrene, Aromatic vinyl compounds, such as bromostyrene, methylstyrene, and methoxy styrene, Acrylamide, methacrylamide, N-dimethylacrylamide, Acrylamide (meta), such as N-diethylacrylamide, N-dimethylmethacrylamide, and N-diethylmethacrylamide. Calcium acrylate, acrylic acid barium, acrylic acid lead, acrylic acid tin, Acrylic acid zinc, methacrylic acid calcium, methacrylic acid barium, Vinyl cyanide compounds, such as unsaturated fatty acid, such as acrylic acid (meta) metal salt, such as methacrylic acid lead, methacrylic acid tin, and methacrylic acid zinc, acrylic acid, and methacrylic acid, acrylonitrile, and a methacrylonitrile, are mentioned. As for these, one sort or two sorts or more are used.

[0017]In this invention, although the fatty acid amide or fatty acid ester whose endothermic peak temperature in a differential scanning calorimeter is not less than 70 ** is used, it is for not acquiring sufficient release effect but poor mold release occurring, when such endothermic peak temperature is less than 70 **. As fatty acid amide whose endothermic peak temperature in the differential scanning calorimeter used for this invention is not less than 70 **, pulmitic acid amide, octadecanamide, behenic acid amide, oleic amide, erucic acid amide, etc. are mentioned. Among these, the fatty acid amide whose carbon number is 18 or more is preferred in respect of transparency and a mold-release characteristic, and octadecanamide and especially behenic acid amide are preferred. As for these, one sort or two sorts or more are used.

[0018]as the fatty acid ester whose endothermic peak temperature in the differential scanning calorimeter used for this invention is not less than 70 ** -- the ester compound of fatty acid monoglyceride, such as stearic acid and behenic acid, pentaerythritol, and fatty acid, such as stearic acid and behenic acid, and ** -- better -- hydrogenated oil etc. are mentioned. among this, fatty acid glycerol ester is preferred in respect of transparency and a mold-release characteristic -- stearic acid monoglyceride and ** -- better -- hydrogenated oil is more preferred. As for these, one sort or two sorts or more are used.

[0019]As fatty alcohol whose carbon number used for this invention is 18 or more, stearyl alcohol, 2-octyldodecanol, icosyl alcohol, behenyl alcohol, tetracosyl alcohol, etc. are mentioned. Among these, in respect of a mold-release characteristic, stearyl alcohol, 2-octyldodecanol, and

behenyl alcohol are preferred, and especially stearyl alcohol is preferred in respect of transparency. As for these, one sort or two sorts or more are used.

[0020]Five to methacrylic-acid-ester or acrylic ester 40 weight section which has an alicyclic hydrocarbon group of the carbon numbers 5-22 in an ester part in this invention, It consists of 50 to methyl methacrylate 80 weight section, five to N-substitution maleimide 40 weight section, zero to benzyl methacrylate 30 weight section, and these and zero to monomer 10 copolymerizable weight section, and copolymerization of the gross weight part is carried out as a monomeric mixture used as 100 weight sections.

[0021]The loadings of the methacrylic acid ester which has an alicyclic hydrocarbon group of the carbon numbers 5-22 in an ester part, or acrylic ester are made into five to 40 weight section, and it is preferred that it is ten to 40 weight section in respect of hygroscopicity. If a double reflex is large in the loadings of alicyclic (meta) acrylic ester being less than five weight sections, it is in the tendency for hygroscopicity to become high and 40 weight sections are exceeded, the problem that a mechanical strength falls will arise.

[0022]The loadings of methyl methacrylate are made into 50 to 80 weight section, and it is preferred that it is 60 to 75 weight section. If a mechanical strength falls and the loadings of methyl methacrylate exceed 80 weight sections in less than 50 weight sections, a problem will arise in non-birefringence, heat resistance, and low moisture absorption.

[0023]The loadings of N-substitution maleimide are made into five to 40 weight section, and it is preferred that it is 15 to 30 weight section in respect of birefringence. When a double reflex is large in less than five weight sections, and the loadings of N-substitution maleimide are in the tendency for glass transition temperature to become low and exceed 40 weight sections, they are in the tendency for reactivity to fall and for a residual monomer to increase, and a double reflex also becomes large.

[0024]The loadings of benzyl methacrylate are made into zero to 30 weight section, and it is preferred that it is four to 20 weight section in respect of heat resistance and birefringence. When the loadings of benzyl methacrylate exceed 30 weight sections, it is in the tendency for glass transition temperature to become low. Let the loadings of the aforementioned copolymerizable monomer be zero to 10 weight section. When ten weight sections are exceeded, it is based also on a monomer, but a problem arises in either [transparency, non-birefringence, and] heat-resistant and low moisture absorption and the two or more characteristics.

[0025]In this invention, the absolute value of the orientation double reflex of the resin obtained as how to ask for the compounding ratio of the monomer as for which less than 1×10^{-6} becomes. From polymer of each compounding ratio obtained by suspension polymerization, a film about 50 micro thick is created and the absolute value of the double reflex at the time (extension temperature: 90 **) of extending twice is performed by the method of searching for the compounding ratio as for which less than 1×10^{-6} becomes.

[0026]In this invention, the amount of the fatty alcohol used whose fatty acid amide or fatty acid ester, and carbon number whose endothermic peak temperature in a differential scanning calorimeter is not less than 70 ** are 18 or more, It is considered as 0.05 to 2.0 % of the weight to the gross weight part of a monomer, and it is preferred that it is 0.1 to 1.0 % of the weight in respect of a mold-release characteristic. In less than 0.05 % of the weight, if sufficient release effect is not acquired but 2.0 % of the weight is exceeded, heat resistance will fall, and an excessive release agent will adhere to a metallic mold face, and it will become unclean mold goods. The endothermic peak temperature in a differential scanning calorimeter the fatty acid amide or fatty acid ester which is not less than 70 ** A compound (B), When fatty alcohol whose carbon number is 18 or more is used as a compound (C), as a weight ratio (B/C) of a compound (B) and a compound (C), 10 / 1 - 1/1 are preferred, and especially 5 / 1 - 2/1 are preferred in respect of a mold-release characteristic.

[0027]As a copolymerization method for manufacturing the resin composition for non-birefringence optics in this invention, the existing methods, such as mass polymerization, suspension polymerization, an emulsion polymerization, and solution polymerization, are applicable. For the element for optics, points as a product, such as handling, to a suspension

polymerization method has points, such as mixing of the impurity to the inside of resin, to preferred mass polymerization.

[0028]A polymerization initiator can be used when polymerizing. As a polymerization initiator, benzoyl peroxide, lauroyl peroxide, di-tert-butyl peroxide hexahydro terephthalate, Organic peroxide, such as the t-butylperoxy2-ethylhexanoate, 1, and 1-tert-butyl peroxide 3 and 3 and 5-trimethylcyclohexane, Azobisisobutyronitrile, azobis 4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile, Azo compounds, such as azobis cyclohexanone 1-carbonitrile and azodibenzoyl, Each thing which can be used for the usual radical polymerization can use the redox catalyst by the combination of water-soluble catalysts, such as potassium persulfate and ammonium persulfate, and a peroxide or persulfate, and a reducing agent, etc. As for a polymerization initiator, it is preferred to be used in 0.01 to 10% of the weight of the range to the gross weight part of a monomer.

[0029]A mercaptan system compound, a thioglycol, a carbon tetrachloride, a alpha-methylstyrene dimer, etc. can be added as a regulator if needed.

[0030]When based on thermal polymerization, polymerization temperature can be suitably chosen among 0-200 **, and its 50-120 ** is preferred.

[0031]Suspension polymerization is performed in an aquosity medium, adds a suspension auxiliary agent suspension and if needed, and is performed. As suspension, water soluble polymers, such as polyvinyl alcohol, methyl cellulose, and polyacrylamide, There are poorly soluble mineral matter, such as calcium phosphate and magnesium pyrophosphate, etc., as for a water soluble polymer, it is preferred to use it 0.03 to 1% of the weight to the gross weight part of a monomer, and, as for poorly soluble mineral matter, it is preferred to use it 0.05 to 0.5% of the weight to the gross weight part of a monomer.

[0032]When there are anionic surfactants, such as sodium dodecylbenzenesulfonate, and it uses poorly soluble mineral matter as suspension as a suspension auxiliary agent, it is preferred to use a suspension auxiliary agent. As for a suspension auxiliary agent, it is preferred to use it 0.001 to 0.02% of the weight to the gross weight part of a monomer.

[0033]The resin contained in the resin composition for non-birefringence optics obtained by this invention, Although it does not restrict in particular about the molecular weight, the thing of the range of 10000-1 million has preferred weight average molecular weight (polystyrene conversion), and especially the thing of the range of 100000-300000 is preferred in respect of heat resistance and a moldability.

[0034]The resin composition for non-birefringence optics of this invention in the use Deterioration prevention, The phenol system from viewpoints of thermal stability, a moldability, processability, etc., a phosphite system, Anti-oxidants, such as a thioether series, fatty alcohol other than the compound of said statement, Release agents, such as fatty acid ester other than the compound of said statement, phthalic ester, triglyceride, a fluorochemical surfactant, and higher-fatty-acid metal salt, other lubricant, a plasticizer, a spray for preventing static electricity, an ultraviolet ray absorbent, fire retardant, a heavy metal deactivator, etc. may be added and used.

[0035]In this invention, the application for the element for optics of the resin composition for non-birefringence optics can use publicly known molding methods, such as injection molding process, compression forming, the micro mold method, the floating mold method, the low links method, and a casting method. In a casting method, after advancing a polymerization selectively, it may pour into a mold, a final polymerization may be performed, and the element for optics may be manufactured.

[0036]What the mold-goods surface obtained by the above molding methods is coated with inorganic compounds, such as MgF₂ and SiO₂, for by vacuum deposition method, sputtering process, the ion plating method, etc., Moisture resistance, an optical property, chemical resistance, abrasion resistance, a cloudy stop, etc. can be raised by carrying out the hard court of organic silicon compounds, such as a silane coupling agent, a vinyl monomer, melamine resin, an epoxy resin, fluororesin, the silicon resin, etc. to the mold-goods surface etc.

[0037]As an element for optics in this invention, for example The lens for general cameras, and a finder, The lens for video cameras, a laser pickup lens, ftheta lens for laser beam printers, A cylindrical lens and a cage gon mirror, the lens for projection TV, The multi lens for liquid crystal

projectors, a relay-systems lens, a condenser lens, lenses, such as a projector lens and a Fresnel lens, and a lens for glasses, and a compact disk (CD.) Mini discs, such as CD-ROM, the disc substrate for DVD, the substrate for LCD, Members for liquid crystal elements, such as a polarization film transparent resin sheet, a phase difference film, a light diffusing film, and adhesives for liquid crystal element combination, the screen for projectors, a light filter, an optical fiber, an optical waveguide, prism, the lens for optoelectric transducers, etc. are mentioned. Especially the resin composition of this invention is the best for the element for optics of the pickup lenses for mini discs (an object lens, a diffraction grating, a collimating lens, etc.), and the pickup lenses for DVD (an object lens, a diffraction grating, a collimating lens, etc.).

[0038]

[Example]Hereafter, although an example explains this invention concretely, these do not limit the range of this invention.

[0039]The water soluble polymer (A) used as suspension in the following examples and the (polymethacrylic acid salt) were compounded by the following method.

[0040]5 g of synthetic methyl methacrylate of a water soluble polymer (A), 12 g of methacrylic acid 2-hydroxyethyl, After having put the methacrylic acid potassium 23g and 360 g of deionized water into the separable flask with a content volume of 500 ml, blowing nitrogen gas for 30 minutes and removing the air in a system, temperature up of the degree of system internal temperature was carried out to 65 **, heating and agitating by water bath, and the potassium persulfate 0.06g was added. The water soluble polymer (A) of jelly state was obtained for churning continuously [the polymerization was performed at the temperature for 5 hours, and temperature up was continuously carried out to 90 ** and / for 2 hours].

[0041]360 g of example 1 methacrylic-acid tricyclo [5.2.1.0^{2.6}] deca- 8-yl, 1200 g of methyl methacrylate, 360 g of N-cyclohexylmaleimide, 80 g of benzyl methacrylate, 8 g of lauroyl peroxide, 4 g of n-octyl mercaptan, 6 g of octadecanamide (Kao fatty-acid AMAIDOS, endothermic-peak temperature: 106 **) was dissolved as fatty acid amide, 2 g of stearyl alcohol (Kao cull call 8098) was dissolved as fatty alcohol, and it was considered as monomer mixed liquor.

[0042]As suspension, add 0.1 g and 2500g of deionized water to the 5-l. autoclave container provided with the agitator, and the water soluble polymer (A) of the aforementioned jelly state is ranked second to it, Hydrogen phosphate disodium sodium-dihydrogenphosphate combination buffer solution was added and agitated, pH was adjusted to 7.2, and it was considered as the suspension medium. The above-mentioned monomer mixed liquor was added agitating here, under the churning number of rotations of 270 rpm, and a nitrogen atmosphere, subsequently it was made to polymerize at 120 ** at 60 ** for 1 hour for 3 hours, and the resin particle was obtained (conversion was 99% in the weight method). This resin particle was rinsed, and it dried, dried, and fabricated with 260 ** of cylinder-temperatures, and 60 cm of injection-speeds ³/sec, and the die temperature of 110 ** using Toshiba Machine Co., Ltd. make injection molding machine IS-50EP, and two or more specimens for characterization were obtained.

[0043]It was considered as the specimen for characterization like Example 1 using the monomer, the fatty acid amide or fatty acid ester, and fatty alcohol of the composition ratio shown in the one to Examples 2-4 and comparative example 9 table 1.

[0044]An orientation double reflex, the double reflex of mold goods, saturation water absorption, glass transition temperature (it omits the following Tg), a mold-release characteristic, etc. were investigated, and the resin particle and specimen which were obtained by Examples 1-4 and the comparative examples 1-9 were shown in Table 1. Evaluation was performed by the method shown below.

(1) The resin particle 1g of each compounding ratio obtained by orientation double reflex suspension polymerization was dissolved in 6 g of tetrahydrofuran, it applied on the glass substrate, and the surface was equalized using the knife coating machine. After drying this film, peel-off and a film about 50 micro thick were created from the glass substrate. Next, this film was extended twice (extension temperature: 90 **), and the orientation double reflex was

measured.

(2) By the ellipsometer (Shimadzu AEP-100) which used helium-Ne laser about the specimen of 50x40x3 (mm) obtained by the double reflex above of mold goods, about the point of measurement shown in drawing 1, phase contrast (single pass) was measured and the double reflex per thickness was calculated based on the lower type.

[0045]

[Equation 1]

$$\text{厚み当たりの複屈折} = \frac{\text{位相差 (nm)}}{3 \times 10^{-3}}$$

[0046](3) After drying the specimen of 20x15x5 (mm) obtained by the saturation water absorption above and measuring the weight, it was neglected to underwater [70 **], and after carrying out saturation water absorption, weight was measured and saturation water absorption was computed with the following formula.

[0047]

[Equation 2]

$$\text{飽和吸水率 (\%)} = \frac{\text{飽和吸水後の重量} - \text{吸水前の重量}}{\text{吸水前の重量}} \times 100$$

[0048](4) glass transition temperature (Tg)

About the resin particle obtained above, glass transition temperature (Tg) was measured with the differential scanning calorimeter (Rigaku ThermoPlus DSC8230).

(5) Using the resin particle obtained by the mold-release characteristic above with Toshiba Machine Co., Ltd. make injection molding machine IS-50EP with 260 ** of cylinder-temperatures, and 60 cm of injection-speeds $^3/\text{sec}$, and the die temperature of 110 **. 24h continuous molding of the specimen (50mmx40mmx3mm) was carried out, and the incidence rate of the poor mold release number of sheets (resin adhesion in a metallic mold face, the crack on the surface of mold goods, etc.) at this time was searched for.

[0049]Below, methyl methacrylate and TCDMA MMA Methacrylic acid tricyclo [5.2.1.0^{2.6}] deca-8-yl, N-cyclohexylmaleimide and BZMA CHMI Benzyl methacrylate, SAM -- octadecanamide (Kao fatty-acid AMAIDO S endothermic-peak temperature: 106 **) and OHG -- ** -- better -- hydrogenated oil (the die wax OHG made from great Chemical Society of Japan study, endothermic-peak temperature: 88 **) and STOH show stearyl alcohol (Kao cull call 8098). An evaluation result is shown in Table 1.

[0050]

[Table 1]

評価結果

	单量体の組成(重量部)				添加剤 (対单量体重量%)		配向横屈折 ×10 ⁻⁴ (-)	複屈折 ×10 ⁻⁴ (-)	飽和吸水率 (%)	Tg (°C)	離型性
	MMA	TCDMA	CHMI	BZMA							
実施例1	60	18	18	4	SAM 0.3	STOH 0.1	0.1 未満	0.7	1.2	128	0
実施例2	63	16	5	16	SAM 0.2	STOH 0.1	0.1 未満	1.0	1.2	110	0
実施例3	60	18	18	4	OHG 0.4	STOH 0.1	0.1 未満	0.5	1.2	127	0
実施例4	63	16	5	16	OHG 0.3	STOH 0.1	0.1 未満	0.6	1.2	109	0
比較例1	100	—	—	—	—	—	—52	16.7	2.2	108	0
比較例2	60	18	18	4	—	—	0.1 未満	0.8	1.2	130	21
比較例3	60	18	18	4	SAM 0.02	STOH 0.02	0.1 未満	0.6	1.2	129	6
比較例4	60	18	18	4	SAM 1.1	STOH 1.0	0.1 未満	0.9	1.2	120	0(注)
比較例5	60	18	18	4	SAM 0.3	—	0.1 未満	0.9	1.2	125	2
比較例6	63	16	5	16	—	—	0.1 未満	0.8	1.2	111	18
比較例7	63	16	5	16	SAM 0.04	STOH 0.02	0.1 未満	0.7	1.2	110	7
比較例8	63	16	5	16	SAM 1.1	STOH 1.0	0.1 未満	0.5	1.2	103	0(注)
比較例9	63	16	5	16	SAM 0.2	—	0.1 未満	1.2	1.2	107	1

(注) 成形品表面にシルバーストリークが発生

[0051]

[Effect of the Invention] The resin composition for optics which is excellent in non-birefringence, heat resistance, low moisture absorption, and a mold-release characteristic with a metallic mold by this invention is provided, and the optical element which is excellent in a non-double reflex, heat resistance, and low moisture absorption using this resin is provided.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is a schematic illustration explaining the measuring method of the double reflex of mold goods.

[Description of Notations]

1 Gate

2 Point of measurement

[Translation done.]

* NOTICES *

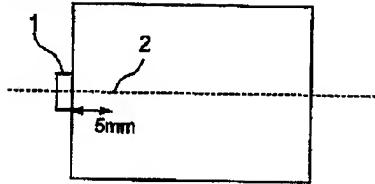
JPO and INPI are not responsible for any

damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-332390

(P2002-332390A)

(43)公開日 平成14年11月22日 (2002.11.22)

(51)Int.Cl.*

識別記号

F I

マークコード*(参考)

C 0 8 L 33/12

C 0 8 L 33/12

4 J 0 0 2

C 0 8 K 5/05

C 0 8 K 5/05

5 D 1 1 9

5/10

5/10

5/20

5/20

G 0 2 B 1/04

C 0 2 B 1/04

審査請求 未請求 請求項の数 6 OL (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願2001-137480(P2001-137480)

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(22)出願日

平成13年5月8日(2001.5.8)

(72)発明者 鈴木 実

千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成
工業株式会社五井事業所内

(72)発明者 吉田 明弘

千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成
工業株式会社五井事業所内

F ターム(参考) 4J002 BC061 BH021 HC066 EH046

EH056 EP016

5D119 AA09 BA01 JA43 JA70 NA05

(54)【発明の名称】 非複屈折性光学用樹脂組成物及びこれを用いた光学用素子

(57)【要約】

【課題】 非複屈折性、耐熱性、低吸湿性及び金型との離型性に優れる光学用樹脂組成物及びこの組成物を用いた光学用素子を提供する。

【解決手段】 エステル部分に炭素数5~22の脂環式炭化水素基を有するメタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステル5~40重量部、メタクリル酸メチル50~80重量部、N-置換マレイミド5~40重量部、メタクリル酸ベンジル0~30重量部及びこれらと共に重合可能な单量体0~10重量部を、総重量部を100重量部として、得られる樹脂の配向複屈折の絶対値が 1×10^{-6} 未満となるような組成比で共重合することにより得られ、示差走査熱量計での吸熱ピーク温度が70°C以上である脂肪酸アミドまたは脂肪酸エステル及び炭素数が18以上の脂肪族アルコールを单量体の総重量部に対して0.05~2.0重量%含む非複屈折性光学用樹脂組成物及びこの組成物を用いた光学用素子。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エステル部分に炭素数5～22の脂環式炭化水素基を有するメタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステル5～40重量部、メタクリル酸メチル50～80重量部、N-置換マレイミド5～40重量部、メタクリル酸ベンジル0～30重量部及びこれらと共に重合可能な单量体0～10重量部を、総重量部を100重量部として、得られる樹脂の配向複屈折の絶対値が 1×10^{-6} 未満となるような組成比で共重合することにより得られ、示差走査熱量計での吸熱ピーク温度が70℃以上である脂肪酸アミドまたは脂肪酸エステル及び炭素数が18以上の脂肪族アルコールを单量体の総重量部に対して0.05～2.0重量%含む非複屈折性光学用樹脂組成物。

【請求項2】 示差走査熱量計での吸熱ピーク温度が70℃以上である脂肪酸アミドまたは脂肪酸エステルが、炭素数が18以上の脂肪酸アミド及び脂肪酸グリセリンエステルの少なくとも1種の化合物である請求項1記載の非複屈折性光学用樹脂組成物。

【請求項3】 炭素数が18以上の脂肪族アルコールがステアリルアルコール、2-オクチルドデcanoール及びベヘニルアルコールからなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物である請求項1記載の非複屈折性光学用樹脂組成物。

【請求項4】 エステル部分に炭素数5～22の脂環式炭化水素基を有するメタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステルが、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸ノルボルニル、メタクリル酸ノルボルニルメチル、メタクリル酸トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-8-イル及びメタクリル酸トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-4-メチルからなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物である請求項1記載の非複屈折性光学用樹脂組成物。

【請求項5】 N-置換マレイミドがN-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-i-ブロピルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-i-ブチルマレイミド、N-t-ブチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-ラウリルマレイミド及びN-フェニルマレイミドからなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物である請求項1記載の非複屈折性光学用樹脂組成物。

【請求項6】 請求項1、2、3、4、5または6記載の非複屈折性光学用樹脂組成物を用いた光学用素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、各種光学用素子に好適に用いられる離型性の良好な非複屈折性光学用樹脂組成物及びこれを用いた光学用素子に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、レンズ、プリズム、光ディスク、

LCD用基板等の光学用素子にはガラスが使用されていた。しかし、近年、軽量・小型化のためプラスチックが使用されるようになってきている。光学用素子に使用されるプラスチックには、一般にポリスチレン、ポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル、スチレン・メタクリル酸メチル共重合体等が知られている。しかし、ポリスチレン、ポリカーボネート等については、分子内に芳香環を持つため、配向歪みによる複屈折が生じ易く、特開昭61-14617号公報に示されるように成形金型を工夫する必要があり、これまでには、主にポリメタクリル酸メチルが光学用素子材料として使用されてきた。

【0003】ポリメタクリル酸メチルは、光弾性係数が小さく、比較的配向歪みによる複屈折が生じにくいので、ファインダー用レンズ、CD用ピックアップレンズ等、比較的高精度を必要としない光学用素子に使用されてきた。

【0004】しかし、近年、より高精度が要求される光学用素子が求められてきている。特にレーザー光を使用するミニディスク用レーザーピックアップレンズ、DVD用レーザーピックアップレンズ等は単に複屈折が小さいだけではなく、ゲート近傍における複屈折がゼロに近いものが求められており、ポリメタクリル酸メチルでは、ゲート近傍における複屈折はゼロにならないため、このような光学用素子には使用することはできない。

【0005】また、使用的部材における複屈折性が最も重要なもののとして液晶素子が挙げられる。液晶素子はよく知られているように、直交ニコル又は平行ニコルとした偏光子と検光子の間で液晶層により偏光の偏波面を回転させることで光の透過・不透過を制御する構造となっており、したがって液晶素子にあってはそれを構成する各部材の複屈折性が大きな問題となり、このことが液晶素子への光学用樹脂の広範な利用を阻んでいる。

【0006】そこで、複屈折を小さくすることを目的に、①光弾性係数が正の樹脂が得られる单量体と、光弾性係数が負の樹脂が得られる单量体とを必須原材料として、光弾性係数が $-1 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 / \text{dyne}$ 以上、 $+1 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 / \text{dyne}$ 以下となるように共重合させる方法（特開昭60-185236号公報）、②メタクリル酸メチル、炭素数が3～8のアルキル基を有するメタクリル酸アルキル及びスチレンを共重合する方法（特開昭60-250010号公報及び特開昭61-76509号公報）、③メタクリル酸メチル、メタクリル酸トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-8-イル及びスチレンを共重合する方法（特開昭62-246914号公報）、④正の複屈折を有するホモポリマーを形成し得るモノマー（トリフルオロエチルメタクリレート、ベンジルメタクリレート等）と、負の複屈折を有するホモポリマーを形成し得るモノマー（メタクリル酸メチル等）を共重合させる方法（特開平2-129211号公報）、⑤ホモポリマーとしたときの光弾性係

数の符号がポリメタクリル酸メチルと反対となる不飽和二重結合を有する化合物と、メタクリル酸メチルを共重合する方法（特開平4-76013号公報）、⑥エステル部分に炭素数5～22の脂環式炭化水素基を有するメタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステル、メタクリル酸メチル、N-置換マレイミド、メタクリル酸ベンジル等を共重合する方法（特願平8-199901号公報）等が提案されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】これらの従来の方法は、それぞれ一応の効果を上げているが、未だ不十分な面も少なくない。例えば、上記①、②、③及び⑥の方法については、射出成形した場合、完全に複屈折をなくすことはできず、ゲート近傍では応力歪みによる複屈折が残存し、非複屈折材としては不十分なものである。

【0008】また、上記④の方法については、その組合せが含まれているが、その中でメチルメタクリレート（MMA）とトリフルオロメタクリレート（3FMA）のモノマー混合物を用いる方法では、後者の材料（3FMA）が極めて高価な材料であるという欠点がある。

【0009】また、メチルメタクリレート（MMA）とトリフルオロエチルメタクリレート（3FMA）のモノマー混合物を共重合させる方法、メチルメタクリレート（MMA）とベンジルメタクリレート（BZMA）のモノマー混合物を共重合させる方法のいずれにおいても、メチルメタクリレートに対するトリフルオロエチルメタクリレート（3FMA）またはベンジルメタクリレートの混合比を相当大きくしなければ配向複屈折の発現を抑えることができない。即ち、配向複屈折を相殺するに必要な混合比は、前者の場合はMMA/3FMA=50/50（wt% / wt%）、後者の場合はMMA/BZMA=80/20（wt% / wt%）である。このため、得られる材料はPMMAと同等の特性を持つことができず、PMMAと比べ耐熱性、透明性の点で劣ることになってしまふ。

【0010】一方、上記⑤の方法については、上記④の方法での問題点である耐熱性、透明性等の特性においては、各種光学用素子として満足する材料が得られる。しかし、ミニディスク用ピックアップレンズあるいはDVD用ピックアップレンズに使用される高精度が要求される光学用素子を成形する際、成形転写性が要求されるため、金型温度がかなりの高温条件となり、この方法で得られる樹脂を用いた場合、ある程度の離型性は認められるものの十分なものではない。

【0011】本発明は上述の問題に鑑みなされたものであり、非複屈折性、耐熱性、低吸湿性及び金型との離型性に優れる光学用樹脂組成物及びこれを用いた非複屈折性、耐熱性及び低吸湿性に優れ、離型不良が少ない光学用素子を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、エステル部分に炭素数5～22の脂環式炭化水素基を有するメタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステル5～40重量部、メタクリル酸メチル50～80重量部、N-置換マレイミド5～40重量部、メタクリル酸ベンジル0～30重量部及びこれらと共重合可能な单量体0～10重量部を、総重量部を100重量部として、得られる樹脂の配向複屈折の絶対値が 1×10^{-6} 未満となるような組成比で共重合することにより得られ、示差走査熱量計での吸熱ピーク温度が70℃以上である脂肪酸アミドまたは脂肪酸エステル及び炭素数が18以上の脂肪族アルコールを单量体の総重量部に対して0.05～2.0重量%含む非複屈折性光学用樹脂組成物に関する。

【0013】また、本発明は、前記の非複屈折性光学用樹脂組成物を用いた光学用素子に関する。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明に用いるエステル部分に炭素数5～22の脂環式炭化水素基を有するメタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステルとしては、例えば、アクリル酸シクロペンチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸メチルシクロヘキシル、アクリル酸トリメチルシクロヘキシル、アクリル酸ノルボルニル、アクリル酸ノルボルニルメチル、アクリル酸シアノノルボルニル、アクリル酸イソボルニル、アクリル酸ボルニル、アクリル酸メンチル、アクリル酸フェンチル、アクリル酸アダマンチル、アクリル酸ジメチルアダマンチル、アクリル酸トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-8-イル、アクリル酸トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-4-メチル、アクリル酸シクロデシル、メタクリル酸シクロペンチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸メチルシクロヘキシル、メタクリル酸トリメチルシクロヘキシル、メタクリル酸ノルボルニル、メタクリル酸ノルボルニルメチル、メタクリル酸シアノノルボルニル、メタクリル酸フェニルノルボルニル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸ボルニル、メタクリル酸メンチル、メタクリル酸フェンチル、メタクリル酸アダマンチル、メタクリル酸ジメチルアダマンチル、メタクリル酸トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-8-イル、メタクリル酸トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-4-メチル、メタクリル酸シクロデシル等が挙げられる。このうち、低吸湿性の点で、メタクリル酸シクロペンチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸メチルシクロヘキシル、メタクリル酸トリメチルシクロヘキシル、メタクリル酸ノルボルニル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸ボルニル、メタクリル酸メンチル、メタクリル酸フェンチル、メタクリル酸アダマンチル、メタクリル酸ジメチルアダマンチル、メタクリル酸トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-8-イル、メタクリル酸トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-4-メチル、メタクリル酸シクロデシル等が挙げられる。このうち、低吸湿性の点で、メタクリル酸シクロペンチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸メチルシクロヘキシル、メタクリル酸トリメチルシクロヘキシル、メタクリル酸ノルボルニル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸ボルニル、メタクリル酸メンチル、メタクリル酸フェンチル、メタクリル酸アダマンチル、メタクリル酸ジメチルアダマンチル、メタクリル酸トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-8-イル、メタクリル酸トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-4-メチル、

メタクリル酸シクロデシル等が好ましい。さらに、耐熱性、低吸湿性の点でより好ましいものとしては、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸ノルボルニル、メタクリル酸ノルボルニルメチル、メタクリル酸トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-8-イル及びメタクリル酸トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-4-メチルが挙げられる。

【0015】また、N-置換マレイミドとしては、例えば、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-i-プロピルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-i-ブチルマレイミド、N-t-ブチルマレイミド、N-ラウリルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-ベンジルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-(2-クロロフェニル)マレイミド、N-(4-クロロフェニル)マレイミド、N-(4-ブロモフェニル)フェニルマレイミド、N-(2-メチルフェニル)マレイミド、N-(2-エチルフェニル)マレイミド、N-(2-メトキシフェニル)マレイミド、N-(2,4,6-トリメチルフェニル)マレイミド、N-(4-ベンジルフェニル)マレイミド、N-(2,4,6-トリブロモフェニル)マレイミド等が挙げられる。非複屈折性及び耐熱性の点で好ましいものとしては、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-i-プロピルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-i-ブチルマレイミド、N-t-ブチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-ラウリルマレイミド及びN-フェニルマレイミドが挙げられる。

【0016】また、前記した共重合可能な単量体は、基本的に重合体の透明性、非複屈折性、耐熱性及び低吸湿性を損なわないものであれば、特に制限はなく、具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸i-ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸ベンチル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクタデシル、アクリル酸ブтокシエチル、アクリル酸フェニル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸ナフチル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸i-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸ベンチル、メタクリル酸n-ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸オクタデシル、メタクリル酸ブтокシエチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ナフチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル等のメタクリル酸エステル類、 α -メチルスチレン、 α -エチルスチレン、 α -フルオロスチレン、 α -クロロスチレン、 α

-ブロモスチレン、フルオロスチレン、クロロスチレン、ブロモスチレン、メチルスチレン、メトキシスチレン等の芳香族ビニル化合物、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-ジメチルアクリルアミド、N-ジエチルアクリルアミド、N-ジメチルメタクリルアミド、N-ジエチルメタクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド類、アクリル酸カルシウム、アクリル酸バリウム、アクリル酸鉛、アクリル酸錫、アクリル酸亜鉛、メタクリル酸カルシウム、メタクリル酸バリウム、メタクリル酸鉛、メタクリル酸錫、メタクリル酸亜鉛等の(メタ)アクリル酸金属塩、アクリル酸、メタクリル酸等の不飽和脂肪酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物が挙げられる。また、これらは1種又は2種以上が使用される。

【0017】本発明においては、示差走査熱量計での吸熱ピーク温度が70°C以上である脂肪酸アミドまたは脂肪酸エステルが用いられるが、これらの吸熱ピーク温度が70°C未満の場合には十分な離型効果が得られず、離型不良が発生するためである。本発明に用いる示差走査熱量計での吸熱ピーク温度が70°C以上である脂肪酸アミドとしては、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、ベヘニン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド等が挙げられる。このうち、透明性及び離型性の点で、炭素数が18以上の脂肪酸アミドが好ましく、ステアリン酸アミド及びベヘニン酸アミドが特に好ましい。また、これらは1種または2種以上が使用される。

【0018】本発明に用いる示差走査熱量計での吸熱ピーク温度が70°C以上である脂肪酸エステルとしては、ステアリン酸、ベヘニン酸等の脂肪酸モノグリセライド、ペンタエリスリトールとステアリン酸、ベヘニン酸等の脂肪酸とのエステル化合物、ひまし硬化油等が挙げられる。この内、透明性、離型性の点で、脂肪酸グリセリンエステルが好ましく、ステアリン酸モノグリセライド及びひまし硬化油がより好ましい。また、これらは1種または2種以上が使用される。

【0019】本発明に用いる炭素数が18以上の脂肪族アルコールとしては、ステアリルアルコール、2-オクチルドデカノール、イコシルアルコール、ベヘニルアルコール、テトラコシルアルコール等が挙げられる。このうち、離型性の点で、ステアリルアルコール、2-オクチルドデカノール及びベヘニルアルコールが好ましく、透明性の点で、ステアリルアルコールが特に好ましい。また、これらは1種または2種以上が使用される。

【0020】本発明においては、エステル部分に炭素数5~22の脂環式炭化水素基を有するメタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステル5~40重量部、メタクリル酸メチル50~80重量部、N-置換マレイミド5~40重量部、メタクリル酸ベンジル0~30重量部及びこれらと共に重合可能な単量体0~10重量部からなり、総重量部が100重量部となる単量体混合物として

共重合される。

【0021】エステル部分に炭素数5～22の脂環式炭化水素基を有するメタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステルの配合量は、5～40重量部とされ、10～40重量部であることが吸湿性の点で好ましい。脂環式(メタ)アクリル酸エステルの配合量が5重量部未満であると、複屈折が大きく、吸湿性が高くなる傾向があり、40重量部を越えると、機械的強度が低下するといった問題が生じる。

【0022】また、メタクリル酸メチルの配合量は、50～80重量部とされ、60～75重量部であることが好ましい。メタクリル酸メチルの配合量が50重量部未満では、機械的強度が低下し、80重量部を越えると、非複屈折性、耐熱性及び低吸湿性に問題が生じる。

【0023】さらに、N-置換マレイミドの配合量は、5～40重量部とされ、15～30重量部であることが複屈折性の点で好ましい。N-置換マレイミドの配合量が5重量部未満では、複屈折が大きく、ガラス転移温度が低くなる傾向にあり、40重量部を越えると、反応性が低下し、残存モノマーが多くなる傾向にあり、複屈折も大きくなる。

【0024】また、メタクリル酸ベンジルの配合量は、0～30重量部とされ、耐熱性及び複屈折性の点で4～20重量部であることが好ましい。メタクリル酸ベンジルの配合量が30重量部を越えると、ガラス転移温度が低くなる傾向にある。また、前記の共重合可能な单量体の配合量は、0～10重量部とされる。10重量部を越えた場合、单量体にもよるが、透明性、非複屈折性、耐熱性及び低吸湿性のいずれかまたは二以上の特性に問題が生じる。

【0025】本発明において、得られる樹脂の配向複屈折の絶対値が 1×10^{-6} 未満となる单量体の配合比の求め方としては、懸濁重合により得られた各配合比のポリマーから、厚さ約50μのフィルムを作成し、2倍に延伸した(延伸温度：90°C)際の複屈折の絶対値が 1×10^{-6} 未満となる配合比を探索する方法により行われる。

【0026】また、本発明において、示差走査熱量計での吸熱ピーク温度が70°C以上である脂肪酸アミドまたは脂肪酸エステル及び炭素数が18以上の脂肪族アルコールの使用量は、单量体の総重量部に対して、0.05～2.0重量%とされ、0.1～1.0重量%であることが離型性の点で好ましい。0.05重量%未満では、十分な離型効果が得られず、2.0重量%を越えると、耐熱性が低下し、また金型面に余剰の離型剤が付着し、汚れた成形品となる。示差走査熱量計での吸熱ピーク温度が70°C以上である脂肪酸アミドまたは脂肪酸エステルを化合物(B)、炭素数が18以上の脂肪族アルコールを化合物(C)とした場合、化合物(B)と化合物(C)の重量比(B/C)としては、10/1～1/1

が好ましく、離型性の点で5/1～2/1が特に好ましい。

【0027】本発明における非複屈折性光学用樹脂組成物を製造するための共重合法としては塊状重合、懸濁重合、乳化重合、溶液重合等の既存の方法を適用できる。光学用素子のためには、樹脂中への不純物の混入等の点から塊状重合が、製品としてのハンドリング等の点から懸濁重合法が好ましい。

【0028】重合を行う際には、重合開始剤を用いることができる。重合開始剤としては、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、ジーテーブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサンエート、1,1-t-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン等の有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレノニトリル、アゾビスシクロヘキサンノン-1-カルボニトリル、アゾジベンゾイル等のアゾ化合物、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の水溶性触媒及び過酸化物あるいは過硫酸塩と還元剤の組み合わせによるレドックス触媒等、通常のラジカル重合に使用できるものはいずれも使用することができる。重合開始剤は、单量体の総重量部に対して0.01～10重量%の範囲で使用されることが好ましい。

【0029】さらに、分子量調整剤として、メルカプタン系化合物、チオグリコール、四塩化炭素、α-メチルスチレンダイマー等を必要に応じて添加することができる。

【0030】熱重合による場合、重合温度は、0～200°Cの間で適宜選択することができ、50～120°Cが好ましい。

【0031】懸濁重合は、水性媒体中で行われ、懸濁剤及び必要に応じて懸濁助剤を添加して行う。懸濁剤としては、ポリビニルアルコール、メチセルロース、ポリアクリルアミド等の水溶性高分子、リン酸カルシウム、ピロリン酸マグネシウム等の難溶性無機物質等があり、水溶性高分子は、单量体の総重量部に対して0.03～1重量%使用するのが好ましく、難溶性無機物質は、单量体の総重量部に対して0.05～0.5重量%使用するのが好ましい。

【0032】懸濁助剤としては、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等の陰イオン界面活性剤があり、懸濁剤として難溶性無機物質を使用する場合には、懸濁助剤を使用するのが好ましい。懸濁助剤は、单量体の総重量部に対して0.001～0.02重量%使用するのが好ましい。

【0033】本発明により得られた非複屈折性光学用樹脂組成物に含まれる樹脂は、その分子量について特に制限するものではないが、重量平均分子量(ポリスチレン換算)が10000～1000000の範囲のものが好ましく、耐熱性及び成形性の点で、100000～30

0000の範囲のものが特に好ましい。

【0034】本発明の非複屈折性光学用樹脂組成物は、その使用にあたって、劣化防止、熱的安定性、成形性、加工性等の観点から、フェノール系、ホスファイト系、チオエーテル系等の抗酸化剤、前記記載の化合物以外の脂肪族アルコール、前記記載の化合物以外の脂肪酸エステル、フタル酸エステル、トリグリセライド類、フッ素系界面活性剤、高級脂肪酸金属塩等の離型剤、その他滑剤、可塑剤、帶電防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、重金属不活性化剤等を添加して使用してもよい。

【0035】本発明において、非複屈折性光学用樹脂組成物の光学用素子への適用は、射出成形法、圧縮成形法、マイクロモールド法、フローティングモールド法、ローリングス法、注型法等の公知の成形法を利用することができる。注型法においては、部分的に重合を進めた後、型に注入し、最終的な重合を行って、光学用素子を製造してもよい。

【0036】また、以上のような成形法により得られた成形品表面に、MgF₂、SiO₂等の無機化合物を真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等によってコーティングすること、成形品表面にシランカップリング剤等の有機シリコン化合物、ビニルモノマー、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、フッ素系樹脂、シリコン樹脂等をハードコートすること等によって、耐湿性、光学特性、耐药品性、耐磨耗性、疊り止め等を向上させることができる。

【0037】本発明における光学用素子としては、例えば、一般カメラ用レンズ及びファインダー、ビデオカメラ用レンズ、レーザーピックアップレンズ、レーザープリンター用のfθレンズ、シリンドリカルレンズ及びオリゴンミラー、プロジェクションTV用レンズ、液晶プロジェクター用のマルチレンズ、リレー系レンズ、コンデンサーレンズ、投射レンズ及びフレネルレンズ、眼鏡用レンズ等のレンズ、コンパクトディスク(CD、CD-R、ROM等)、ミニディスク、DVD用のディスク基板、LCD用基板、偏光フィルム透明樹脂シート、位相差フィルム、光拡散フィルム、液晶素子結合用接着剤等の液晶素子用部材、プロジェクター用スクリーン、光学フィルター、光ファイバー、光導波路、プリズム、光電変換素子用レンズ等が挙げられる。本発明の樹脂組成物は、特に、ミニディスク用ピックアップレンズ(対物レンズ、回折格子、コリメータレンズ等)及びDVD用ピックアップレンズ(対物レンズ、回折格子、コリメータレンズ等)の光学用素子に最適である。

【0038】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、これらは本発明の範囲を限定するものではない。

【0039】また、以下の実施例で懸濁剤として用いる水溶性高分子(A)(ポリメタクリル酸塩)は、下記の方法で合成した。

【0040】水溶性高分子(A)の合成

メタクリル酸メチル5g、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル12g、メタクリル酸カリウム23g及び脱イオン水360gを内容積500mlのセパラブルフラスコに入れ、30分間窒素ガスを吹き込んで系内の空気を除去した後、水浴で加熱して攪拌しながら系内温度を65℃に昇温し、過硫酸カリウム0.06gを添加した。同温度で5時間重合を行い、続けて90℃に昇温して2時間攪拌を続けてゼリー状の水溶性高分子(A)を得た。

【0041】実施例1

メタクリル酸トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-8-イル360g、メタクリル酸メチル1200g、N-シクロヘキシルマレイミド360g、メタクリル酸ベニジル80g、過酸化ラウロイル8g、n-オクチルメルカプタン4g、脂肪酸アミドとしてステアリン酸アミド(花王製脂肪酸アマイドS、吸熱ピーク温度:106℃)6g、脂肪族アルコールとしてステアリルアルコール(花王製カルコール8098)2gを溶解して单量体混合液とした。

【0042】攪拌機を備えた5リットルのオートクレープ容器に懸濁剤として前記のゼリー状の水溶性高分子(A)を0.1g、脱イオン水を2500g加え、次いで、リン酸水素二ナトリウム-リン酸二水素ナトリウム組合せ緩衝液を加えて攪拌し、pHを7.2に調整して懸濁媒体とした。ここに攪拌しながら上記单量体混合液を加え、攪拌回転数270rpm、窒素雰囲気下で60℃で3時間、次いで120℃で1時間重合させ、樹脂粒子を得た(重合率は、重量法で99%であった)。この樹脂粒子を水洗、脱水、乾燥し、東芝機械(株)製射出成形機IS-50EPを用い、シーリング温度260℃、射出速度60cm³/sec、金型温度110℃で成形し、特性評価用の複数の試験片を得た。

【0043】実施例2~4、比較例1~9

表1に示す組成比率の单量体、脂肪酸アミドまたは脂肪酸エステル及び脂肪族アルコールを用い、実施例1と同様にして特性評価用の試験片とした。

【0044】実施例1~4、比較例1~9で得られた樹脂粒子及び試験片について、配向複屈折、成形品の複屈折、飽和吸水率、ガラス転移温度(以下Tgと略す)、離型性等を調べ、表1に示した。なお、評価は下記に示す方法により行った。

(1) 配向複屈折

懸濁重合により得られた各配合比の樹脂粒子1gをテトラヒドロフラン6gに溶解させ、ガラス基板上に塗布し、ナイフコーナーを用いて表面を均一化した。このフィルムを乾燥した後にガラス基板から剥がし、厚さ約50μmのフィルムを作成した。次に、このフィルムを2倍に延伸し(延伸温度:90℃)、配向複屈折を測定した。

(2) 成形品の複屈折

上記で得た $50 \times 40 \times 3$ (mm) の試験片について、He-Neレーザーを用いたエリプソメーター（島津製作所製 AEP-100）で、図1に示す測定点について、位相差（シングルパス）を測定し、下式に基づき厚み当たりの複屈折を計算した。

【0045】

【数1】

$$\text{厚み当たりの複屈折} = \frac{\text{位相差 (nm)}}{3 \times 10^{-3}}$$

$$\text{飽和吸水率 (\%)} = \frac{\text{飽和吸水後の重量} - \text{吸水前の重量}}{\text{吸水前の重量}} \times 100$$

【0048】(4) ガラス転移温度 (Tg)

上記で得られた樹脂粒子について、示差走査熱量計（リガク製 ThermoPlus DSC8230）で、ガラス転移温度 (Tg) を測定した。

(5) 離型性

上記で得られた樹脂粒子を用いて東芝機械（株）製射出成形機 IS-50EP により、シリンダー温度 260 °C、射出速度 $60 \text{ cm}^3/\text{sec}$ 、金型温度 110 °C で、試験片 ($50 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$) を 24 h 連続成形し、この時の離型不良（金型面への樹脂付着、成形品表面のひび割れ等）枚数の発生率を求めた。

評価結果

	単量体の組成(重量部)				添加剤 (対単量体重量%)		配向複屈折 $\times 10^{-6} (-)$	複屈折 $\times 10^{-6} (-)$	飽和吸水率 (%)	Tg (°C)	離型性 (%)
	MMA	TCDMA	CHMI	BZMA	SAM	STOH					
実施例 1	60	18	18	4	SAM 0.3	STOH 0.1	0.1 未満	0.7	1.2	128	0
実施例 2	63	16	5	16	SAM 0.2	STOH 0.1	0.1 未満	1.0	1.2	110	0
実施例 3	60	18	18	4	OHG 0.4	STOH 0.1	0.1 未満	0.5	1.2	127	0
実施例 4	63	16	5	16	OHG 0.3	STOH 0.1	0.1 未満	0.6	1.2	109	0
比較例 1	100	—	—	—	—	—	-52	18.7	2.2	108	0
比較例 2	60	18	18	4	—	—	0.1 未満	0.8	1.2	130	21
比較例 3	60	18	18	4	SAM 0.02	STOH 0.02	0.1 未満	0.6	1.2	129	6
比較例 4	60	18	18	4	SAM 1.1	STOH 1.0	0.1 未満	0.9	1.2	120	0(注)
比較例 5	60	18	18	4	SAM 0.3	—	0.1 未満	0.9	1.2	125	2
比較例 6	63	16	5	16	—	—	0.1 未満	0.8	1.2	111	18
比較例 7	63	16	5	16	SAM 0.04	STOH 0.02	0.1 未満	0.7	1.2	110	7
比較例 8	63	16	5	16	SAM 1.1	STOH 1.0	0.1 未満	0.5	1.2	103	0(注)
比較例 9	63	16	5	16	SAM 0.2	—	0.1 未満	1.2	1.2	107	1

(注) 成形品表面にシルバーストリークが発生

【0051】

【発明の効果】本発明により非複屈折性、耐熱性、低吸湿性及び金型との離型性に優れる光学用樹脂組成物が提供され、この樹脂を用いて非複屈折、耐熱性、低吸湿性に優れる光学素子が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0046】(3) 飽和吸水率

上記で得た $20 \times 15 \times 5$ (mm) の試験片を乾燥させ、その重量を測定した後、70 °Cの水中に放置し、飽和吸水させた後、重量を測定し、次式により飽和吸水率を算出した。

【0047】

【数2】

【0049】以下において、MMAはメタクリル酸メチル、TCDMAはメタクリル酸トリシクロ [5.2.1.0]デカ-8-イル、CHMIはN-シクロヘキシルマレイミド、BZMAはメタクリル酸ベンジル、SAMはステアリン酸アミド（花王製脂肪酸アミド）、吸熱ピーク温度：106 °C、OHGはひまし硬化油（大日化学製ダイワックスOHG、吸熱ピーク温度：88 °C）、STOHはステアリルアルコール（花王製カルコール8098）を示す。評価結果を表1に示す。

【0050】

【表1】

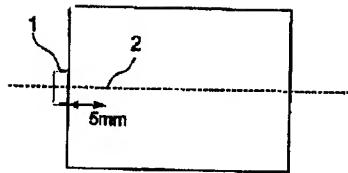
【図1】成形品の複屈折の測定法を説明する略図である。

【符号の説明】

- 1 ゲート
- 2 測定点

(8) 002-332390 (P2002-332390A)

【図1】



フロントページの続き

(51) Int.C1.7

G 0 2 B 3/00
G 1 1 B 7/135

識別記号

F I
G 0 2 B 3/00
G 1 1 B 7/135

(参考)

Z
A